

51

Int. Cl. 2:

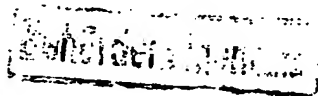
C09J

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT



DE 27 43 979 A.1

11

Offenlegungsschrift 27 43 979

21

Aktenzeichen:

P 27 43 979.8-43

22

Anmeldetag:

30. 9. 77

43

Offenlegungstag:

5. 4. 79

30

Unionspriorität:

22 23 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von mit einer Selbstklebemasse auf Basis vernetzter Polyacrylsäure-Derivate beschichteten Produkten

71

Anmelder:

Beiersdorf AG, 2000 Hamburg

72

Erfinder:

Guse, Günter, Dipl.-Chem. Dr.; Lukat, Ernst; 2000 Hamburg;
Schulte, Dietrich, Dipl.-Chem. Dr., 2080 Pinneberg

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 27 43 979 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit einer Selbstklebmasse auf Basis vernetzter Polyacrylsäure-Derivate beschichteten Produkten durch Einpolymerisation eines Photoinitiators in die Klebmasse und anschließende Vernetzung auf dem Trägermaterial durch kurzfristige UV-Bestrahlung, dadurch gekennzeichnet, daß als Photoinitiator 0,01 bis 5 Gew.-% Benzoinacrylat oder -methacrylat in die Selbstklebmasse einpolymerisiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1 bis 2 Gew.-% Benzoinacrylat oder -methacrylat in die Selbstklebmasse einpolymerisiert werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit Quecksilber-Hochdruckbrennern ausgeführt wird.

909814/0393

ORIGINAL INSPECTED

Beiersdorf Aktiengesellschaft
Hamburg

Verfahren zur Herstellung von mit einer
Selbstklebmasse auf Basis vernetzter Polyacryl-
säure-Derivate beschichteten Produkten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit einer Selbstklebmasse auf Basis vernetzter Polyacrylsäure-Derivate beschichteten Produkten, insbesondere Bändern oder Bahnen, durch Einpolymerisation eines Photoinitiators in die Klebmasse und anschließende Vernetzung auf dem Trägermaterial durch kurzfristige UV-Bestrahlung.

Es ist seit langem bekannt, daß olefinisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von Sensibilisatoren durch UV-Bestrahlung zur Polymerisation angeregt werden können. Ferner ist bekannt, daß Polymere nach Zumischung von Photosensibilisatoren durch UV-Strahlung vernetzt werden können. Schließlich ist auch bereits vorgeschlagen worden, bestimmte Photosensibilatoren in Polymere chemisch einzubauen und zu stark vernetzten, nicht-klebenden Produkten auszuhärten.

In der DT-OS 2 443 414 wurde erstmals ein Verfahren zur Herstellung von selbstklebend ausgerüsteten Produkten beschrieben, deren Klebmassen einpolymerisierte Photosensibilisatoren enthalten und durch UV-Bestrahlung nur in dem Maße vernetzt

werden können, wie es für Selbstklebemassen wünschenswert ist. Als polymerisationsfähige Photosensibilisatoren werden dabei Acryl- oder Methacrylsäure-[(2-alkoxy-2-phenyl-2-benzoyl)-äthyl]-ester verwendet. Diese Verbindungen sind zwar für ein derartiges Verfahren geeignet, aber sie sind nicht ganz leicht zugänglich. Sie müssen in mehrstufiger Synthese mit relativ schlechter Ausbeute (ca. 60 % bezogen auf das eingesetzte Benzoin) dargestellt werden, was ihrer großtechnischen Verwendung naturgemäß entgegensteht.

Somit bestand großes Interesse an einem Verfahren, bei dem leicht zugängliche polymerisationsfähige Photosensibilisatoren in selbstklebende Polymere auf Polyacrylat-Basis chemisch eingebaut und diese Polymeren durch UV-Strahlung vernetzt werden.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von mit einer Selbstklebemasse auf Basis vernetzter Polyacrylsäure-Derivate beschichteten Produkten durch Einpolymerisation eines Photoinitiators in die Klebemasse und anschließende Vernetzung auf dem Trägermaterial durch kurzfristige UV-Bestrahlung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Photoinitiator 0,01 bis 5 Gew.-% Benzoinacrylat oder -methacrylat in die Selbstklebemasse einpolymerisiert werden.

Benzoinacrylat und -methacrylat waren an sich bekannt. (Y. Kurusu u.a., Kogyo Kagaku Zasshi 70 (1967), 593-98; C.A. 68 (1968), 40151). Es hat auch einige Versuche gegeben, diese Verbindungen zu polymerisieren oder zu copolymerisieren, um daraus lichtempfindliche Polymere zur Erzeugung von harten, hochvernetzten Schichten, wie sie für Druckplatten, gedruckte Schaltungen u.ä. benötigt werden, herzustellen (Japan.P. 7011915 (C.A. 73 (1970), 46215); 7034705 (C.A. 75 (1971), 28262); 7419163 (C.A. 82 (1975), 118231)).

Es war jedoch nicht zu erwarten, daß Copolymere mit Benzoinacrylat und -methacrylat durch UV-Bestrahlung in diejenigen Vernetzungszustände überführt werden können, die typisch für Selbstklebemassen sind, d.h. also in den Zustand einer weitmaschigen, gegen Nachvernetzung stabilen Kettenverknüpfung.

Die Darstellung von Benzoinacrylat und -methacrylat erfolgt durch Umsetzung von Benzoin mit dem entsprechenden Säurechlorid in Dichlormethan und in Gegenwart von Triäthylamin. Nach Umkristallisieren aus einem Benzin (60-95°C)/Benzol-Gemisch (5:1) ergibt sich eine Ausbeute von etwa 90% Benzoinacrylat bezogen auf das eingesetzte Benzoin. Die Ausbeute liegt also erheblich höher als bei den Photosensibilisatoren nach DT-OS 2 443 414. Ferner zeigen die erfindungsgemäßen Sensibilisatoren eine hellere Farbe als jene und lassen sich leichter reinigen, da sie gut kristallisieren. Schließlich ergab sich, daß Benzoinacrylat und -methacrylat ohne jede Schwierigkeit in Mengen bis zu 5 Gew.-% einpolymerisiert werden können, während dies bei den Sensibilisatoren nach DT-OS 2 443 414 zwar möglich ist, aber doch ganz besonderer Sorgfalt bedarf.

Die Copolymerisation von Benzoinacrylat und -methacrylat mit den weiteren, die Klebmasse bildenden Monomeren kann nach den üblichen Verfahren der Block-, Lösungs- oder Emulsionspolymerisation durchgeführt werden. Unter den weiteren ungesättigten Monomeren sind hier solche zu verstehen, die erfahrungsgemäß selbstklebende Polymerisate ergeben, wie die Acryl- und Methacrylsäureester von C₄ bis C₁₂-Alkanolen, Maleinsäure- oder Fumarsäure-mono- oder -di-ester von C₄ bis C₁₂-Alkanolen sowie Vinylester von C₈ bis C₁₄-Fettsäuren. In geringeren Mengen (bis etwa 40 Gew.-%) können Acryl- und Methacrylsäureester von C₁ und C₂-Alkanolen oder von heterocyclischen Alkoholen (wie Tetrahydrofurfurylalkohol), Vinylester von C₂ bis C₄-Fettsäuren, Vinylaromaten (wie Styrol) oder Vinylheterocyclen (wie N-Vinylpyrrolidon) einpolymerisiert werden, jeweils einzeln oder in Ge-

misch. Ferner lassen sich Comonomere mit reaktiven Gruppen in Anteilen bis zu etwa 10 Gew.-% einbauen, z.B. ungesättigte Säuren (Acryl-, Methacryl-, Malein-, Fumarsäure), ungesättigte Amide (Acryl- und Methacrylamid sowie ihre Methyrolverbindungen und deren Äther), ungesättigte Nitrile (Acryl- und Methacrylnitril), Hydroxy- und Epoxyalkyl-acrylate bzw. -methacrylate (Hydroxyäthylacrylat, Glycidylmethacrylat). Schließlich können noch kleine Mengen (bis etwa 0,5 Gew.-%) an Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen copolymerisiert werden, wie z.B. Butandiol-(1,4)-bisacrylat.

Der Anteil des Photoinitiator-Monomeren, bezogen auf das gesamte Monomergemisch, sollte zwischen etwa 0,01 und 5 Gew.-% liegen, vorzugsweise zwischen 0,1 und 2 Gew.-%. Auch dann, wenn die erfindungsgemäßen Copolymeren mit modifizierenden Zusätzen wie Klebharzen, Weichmachern oder Füllstoffen abgemischt werden, sollten diese Grenzen, bezogen auf die Gesamtmischung, eingehalten werden.

Da die Klebmassen lagerbeständig sind und keiner Abmischung mit reaktiven Vernetzungsmitteln oder -katalysatoren bedürfen, entfällt das Problem der begrenzten Topfzeit.

Die Copolymerisate bzw. ihre modifizierten Abmischungen sind von bemerkenswerter thermischer Stabilität. Sie können auf Temperaturen bis etwa 200°C erwärmt werden, ohne daß vorzeitige Vernetzung eintritt oder die Photoinitiatorwirkung verlorenggeht, d.h. sie können bei entsprechender Zusammensetzung auch direkt aus der Schmelze vor der Bestrahlung verarbeitet werden.

Zur Herstellung der selbstklebend ausgerüsteten Produkte, vorzugsweise Klebebänder, werden die Klebmassen bzw. ihre Lösungen oder Emulsionen in bekannter Weise auf die flächenförmigen Trägermaterialien, die mit Vorstrich und/oder klebstoffabweisender Rückseitenbeschichtung versehen sein können,

aufgebracht. Auch das indirekte Streichverfahren, d.h. Auftragen auf klebstoffabweisend beschichtete Zwischenträger, Trocknen und Übertragen auf den gewünschten Träger, ist möglich. Dieses Übertragen kann vor oder nach der UV-Bestrahlung vorgenommen werden.

Die gegebenenfalls vorhandenen flüchtigen Bestandteile, also Lösungsmittel oder Wasser, werden nach dem Ausstreichen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa 150°C abgedampft.

Die UV-Bestrahlung kann anschließend oder, falls gewünscht, nach Aufrollen, Zwischenlagerung und erneutem Abrollen des beschichteten Trägers vorgenommen werden. Sie erfolgt in einem Kanal, der von der Materialbahn durchlaufen wird und außer der notwendigen Abschirmung der UV-Streustrahlung keinerlei aufwendige Bauelemente wie Kühleinrichtungen oder einen weitgehend gasdichten Abschluß gegen die Atmosphäre aufzuweisen braucht, d.h. es kann in Gegenwart von Luftsauerstoff bestrahlt werden. Die UV-Strahler, vorzugsweise Quecksilber-Hochdruckbrenner, befinden sich im Kanal. Der Strahlungsfluß dieser Hochdruckstrahler hat ein starkes Nebenmaximum um 250 nm, abgestimmt auf die Hauptabsorption der verwendeten einpolymerisierten Photoinitiatoren, die bei 248 nm liegt. Bei einer Länge der UV-Strecke von 60 cm und 15 bis 25 cm Abstand zwischen Strahler und Bahn genügt bereits eine Verweilzeit von 1 bis 2 Sekunden im Strahlungsfeld, um eine ausreichende Vernetzung zu erzeugen, d.h. der Kanal kann mit einer Geschwindigkeit bis zu 36 m/min durchfahren werden. Es lassen sich auch höhere Fahrgeschwindigkeiten durch Verlängerung der UV-Strecke leicht realisieren.

Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert, wobei die folgenden Prüfmethoden angewendet wurden.

Polymerisatumsausbeute:

Berechnung aus dem Festkörpergehalt der Polymerlösungen, der durch Abdampfen aller flüchtigen Bestandteile binnen 2 Stunden bei 120°C ermittelt wurde.

Reduzierte Viskosität η_{spez}/c (ein Maß für den Polymerisationsgrad):

bestimmt nach den üblichen Methoden der Kapillarviskosimetrie (in Vogel-Ossag-Viskosimetern). Gemessen wurden die Lösungen von lg Polymer in 100 ml Toluol bei 25°C.

Klebkraft:

es wurden 20 mm breite Streifen des Prüfmaterials auf geschliffene und entfettete Platten aus rostfreiem Stahl geklebt und fünfmal mit einer belasteten Walze hin und her überrollt (2 kg/cm Bandbreite, Geschwindigkeit: 10m/min). Der Prüfstreifen wurde in einer Zugprüfmaschine von der Stahlplatte abgezogen und die dabei gemessene Kraft in Newton/cm Bandbreite angegeben (Abzugswinkel: 180°, Geschwindigkeit: 30 cm/min).

Scherstandzeit:

es wurde ein etwa 15 cm langer und 13 mm breiter Streifen auf eine geschliffene und entfettete Platte aus rostfreiem Stahl so aufgeklebt, daß eine Länge von 20 mm auflag. Der Streifen wurde durch zweimaliges langsames Hin- und Herrollen mit einer 2 kg schweren Rolle angedrückt, das freie Ende des Streifens dann bei senkrechter Aufhängung mit einem Gewicht von 500 bzw. 1000 g belastet. Die Prüfung wurde bei den jeweils angegebenen Temperaturen ausgeführt und die Zeit bis zum Abfallen des Streifens in Minuten angegeben.

Gelanteil:

Proben von etwa 0,15g Polymer wurden, ggf. mit der Trägerfolie, in Beutel aus Polyäthylen-Vlies eingeschweißt und 24 Stunden mit Toluol extrahiert. Der unlösliche Anteil blieb im Beutel und wurde nach Trocknung zurückgewogen. Gewichtsverluste des Vlieses und der Trägerfolie wurden ggf. als Blindwert berücksichtigt.

Beispiel 1
und Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Die Polymerisationsansätze bestanden aus 60 Gew.-% der nachstehend genannten Monomergemische und 40 Gew.-% Lösungsmittel (Benzin 60-95°C/Aceton im Gewichtsverhältnis 2:1). Die Lösungen wurden in üblichen Reaktionsgefäßen aus Glas oder Stahl (mit Rückflußkühler, Rührer, Thermometer und Gaseinleitrohr) zunächst durch Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und zum Sieden erwärmt. Durch Zusatz von 0,3 Gew.-% Dibenzoylperoxid (mit 20% Wasser phlegmatisiert) wurde die Polymerisation ausgelöst. Während der Polymerisationszeit von etwa 20 Stunden wurde je nach Viskosität - gegebenenfalls mehrmals - mit weiterem Lösungsmittel verdünnt, so daß die fertigen Polymerlösungen Feststoffgehalte von etwa 30 bis 35 Gew.-% aufwiesen.

Die Monomerzusammensetzungen in allen folgenden Tabellen sind in Gew.-% angegeben, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

	Beispiel 1	Vergl.- bsp. 1	Vergl.- bsp. 2	Vergl.- bsp. 3
Benzoinacrylat	0,41	-	0,41	-
[(2-Äthoxy-2-phenyl- 2-benzoyl)-äthyl]- acrylat	copolymerisiert	-	zugemischt	-
	-	-	-	0,5 copoly- merisiert
2-Äthylhexylacrylat	73,59	74	74	73,5
Methylacrylat	20	20	20	20
Acrylsäure	6	6	6	6
Polymerisatausbeute (% der einges. Monomeren)	97,2	97,7	97,7	91,6
η_{spez}/c (dl/g)	1,319	1,210	1,210	0,966

Diese Copolymerlösungen (bzw. bei Vgl.-bsp. 2 die Abmischung) wurden auf Polyäthylenterephthalat-Folien von 25 μ Stärke gestrichen und die flüchtigen Anteile bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 70°C abgedampft. Ohne Sauerstoffausschluß wurde mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Typ Hanau Q 1200, Anschlußleistung 0,9 kW, 20 cm Abstand) bestrahlt.

	Beispiel 1	Vgl.-bsp. 1	Vgl.-bsp. 2	Vgl.-bsp. 3
Austragsmenge, trocken (g/m ²)	25	20	29	20
Klebkraft (N/cm)				
unbestrahlt	3,80	3,60	3,20	3,80
bestrahlt 2 sec	3,40	3,40	3,50	2,65
4 sec	3,20	3,50	3,30	2,50
7 sec	3,05	3,45	3,40	2,30
10 sec	2,90	3,40	3,50	2,05
20 sec	2,75	3,50	3,45	2,10
Scherstandzeit (min)				
22°C, 1000 g				
unbestrahlt	45	22	22	25
bestrahlt 2 sec	253	23	20	344
4 sec	> 1200	18	16	> 1200
7 sec	> 1200	20	18	> 1200
10 sec	> 1200	27	31	> 1200
20 sec	> 1200	66	84	> 1200
Scherstandzeit (min)				
70°C, 500 g				
unbestrahlt	8	8	9	6
bestrahlt 2 sec	26	9	9	46
4 sec	267	8	8	307
7 sec	> 1200	10	9	> 1200
10 sec	> 1200	9	9	> 1200
20 sec	> 1200	12	18	> 1200
Gelgehalt (Gew.-%)				
unbestrahlt	0	0	0	0
bestrahlt 2 sec	3,7	0	0	3,7
4 sec	41,6	0	0	37,7
7 sec	40,3	0	0	47,4
10 sec	58,0	0	0,6	63,6
20 sec	71,1	0	1,7	75,8

Die Messungen zeigen:

Wird kein Photosensibilisator eingesetzt, so bleibt die UV-Bestrahlung fast ohne Wirkung (Vergleichsbeispiel 1).

Wird Benzoinacrylat in gleicher Menge wie bei Beispiel 1 verwendet, aber nicht einpolymerisiert, sondern dem fertigen Polymeren nur zugemischt, so ist ebenfalls nur eine äußerst schwache Wirkung der Bestrahlung festzustellen (Vergleichsbeispiel 2).

Beim Vergleichsbeispiel 3 wurde einer der Photosensibilisatoren nach DT-OS 2 443 414 in molar gleicher Menge einpolymerisiert. Es zeigte sich, daß die leichter zugänglichen Sensibilisatoren der vorliegenden Erfindung jenen gleichwertig sind.

Beispiele 2 bis 5

Die folgenden Copolymeren wurden gemäß Beispiel 1 hergestellt und geprüft. Die Bestrahlung erfolgte ebenfalls mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Hanau Q 1200 bei 20 cm Abstand.

Beispiel	2	3	4	5
Benzoinacrylat *)	1	1	1	0,4
2-Äthylhexylacrylat	38	38	38	88,6
n-Butylacrylat	38	38	38	-
Methylacrylat	20	20	20	-
Tetrahydrofurfurylmethacrylat	-	-	-	5
Hydroxyäthylacrylat	3	-	-	-
Acrylamid	-	3	-	-
N-Methylolacrylamid	-	-	3	-
Acrylsäure	-	-	-	6

Beispiel	2	3	4	5
Polymerisatumsausbeute (% der einges. Monomeren)	92,4	92,6	95,4	100
η_{spez}/c (dl/g)	3,772	2,005	3,304	1,278
Auftragsmenge trocken (g/m ²)	24	25	23	28
Klebkraft (N/cm)				
unbestrahlt	3,20	3,30	3,20	4,00
bestrahlt 2 sec	2,90	3,20	3,15	3,10
4 sec	2,70	3,00	3,00	3,15
7 sec	2,50	2,90	2,85	2,90
10 sec	2,20	2,75	2,65	2,65
Scherstandzeit (min) 22°C, 1000 g				
unbestrahlt	14	44	23	30
bestrahlt 2 sec	42	60	31	88
4 sec	188	108	118	492
7 sec	> 1200	246	392	> 1200
10 sec	> 1200	> 3500	1391	> 1200

*) Fp. 106°C; $R_f=0,39$ (Kieselgel-Fertigplatte, Cyclohexan/
Essigester 2:1); UV-Spektrum: 248 nm (stark), 280 und 315 nm
(sehr schwach).

Beispiel 6

Das folgende Copolymere wurde gemäß Beispiel 1 hergestellt
und geprüft. Nach dem Ausstreichen auf eine Polyäthylentere-
phthalat-Folie und Trocknen bei 70°C wurden die Schichten mit
verschiedenen Quecksilber-Hochdruckbrennern bestrahlt.

Benzoinacrylat	1 Gew.-%
2-Äthylhexylacrylat	44,5 Gew.-%
n-Butylacrylat	19,5 Gew.-%
Methylacrylat	20 Gew.-%
N-Vinylpyrrolidon	15 Gew.-%
Polymerisat ausbeute	96,4 % der einges. Monomeren
η_{spez}/c	1,382 dl/g

Bestrahlung mit	Hanau Q 1200 0,9 kW 20 cm Abstand	Philips HTQ 7 4x2 kW 24 cm Abstand
Auftragsmenge trocken (g/m ²)	26	25
Klebkraft (N/cm)		
unbestrahlt	3,55	3,70
bestrahlt 2 sec	3,80	4,80
4 sec	3,95	4,45
7 sec	3,80	-
10 sec	3,65	-
20 sec	3,60	-
Scherstandzeit (min) 22°C, 1000 g		
unbestrahlt	20	24
bestrahlt 2 sec	28	> 6500
4 sec	42	> 6500
7 sec	91	-
10 sec	1096	-
20 sec	> 15000	-
Gelgehalt (Gew.-%)		
unbestrahlt	0	0
bestrahlt 2 sec		83,8
4 sec		87,0
20 sec	64,5	

Das so hergestellte Klebeband eignet sich hervorragend für Elektroisolierzwecke. Folgende Werte wurden gemessen:

Durchschlagsspannung (VDE 0303)	7,4 kV
indirekte elektrolytische Korrosion (ASTM D 1000-55 T)	$\leq 1 \cdot 10^{-12}$ mhos
Korrosionsfaktor (ASTM D 1000-48 T)	1,0
Korrosionskennwert (VDE 0340, Teil 1)	A - 1,0

Beispiele 7 und 8

Die folgenden Copolymeren wurden gemäß Beispiel 1 hergestellt und geprüft. Die Bestrahlung erfolgte wiederum mit einer Hanau Q 1200 bei 20 cm Abstand.

Beispiel	7	8
Benzoinacrylat	1	1
2-Äthylhexylacrylat	38,95	-
n-Butylacrylat	30	79
Methylacrylat	30	20
1,4-Butandiolbisacrylat	0,05	-
Polymerisatausbeute (% der einges. Monomeren)	87,6	94,7
η_{spez}/c (dl/g)	3,899	2,810

Beispiel	7	8
Auftragsmenge trocken (g/m ²)	20 auf Polyesterfolie 25 _u	5 auf Weich-PVC-Folie 100 _u
Klebkraft (N/cm)		
unbestrahlt	2,40	0,20 *)
bestrahlt 2 sec	2,30	
4 sec	2,25	
7 sec	2,15	
10 sec	2,05	
20 sec	1,90	0,20 *)
Scherstandzeit (min) 22°C, 1000 g		
unbestrahlt	12	
bestrahlt 2 sec	39	
4 sec	320	nicht gemessen
7 sec	> 1200	

*) auf eloxiertem Aluminium

Diese Copolymeren wurden nur aus ungesättigten Estern, d.h. ohne Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn geringe Klebkraften angestrebt werden, wie sie beispielsweise für großflächige Abdeckfolien erwünscht sind zum vorübergehenden Schutz empfindlicher Oberflächen, von denen das Abdeckmaterial rückstandsfrei abziehbar sein muß. Die Klebkraft des Copolymeren gem. Beispiel 8 auf eloxiertem Aluminium stieg nur auf 0,60 N/cm an, wenn der Prüfstreifen 1 Woche bei 40°C auf der Prüfplatte gelagert worden war.

Beispiele 9. und 10

Die folgenden Copolymeren wurden gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit folgenden Abweichungen bei Beispiel 9:
 Lösungsmittel Benzin 60-95°C/Aceton im Gewichtsverhältnis 1:2,4, Verdünnungen nur mit Benzin 60-95°C, Dibenzoylperoxid 0,4% (nacheinander in drei Zugaben von 0,1, 0,1 und 0,2% zugefügt).

Beispiel	9	10
Benzoinacrylat	0,1	0,86
2-Äthylhexylacrylat	49	93,14
n-Butylacrylat	48,9	-
Glycidylmethacrylat	2	-
Acrylsäure	-	6
Polymerisatumsausbeute (% der einges. Monomeren)	100	100
η_{spez}/c (dl/g)	3,304	0,943
Bestrahlung mit	Philips HTQ 7 4x2 kW 20 cm Abstand	Hanau Q 1200 0,9 kW 20 cm Abstand
Auftragsmenge trocken (g/m ²)	43 auf Viscosevlies 52 g/m ²	50 auf Polyäthylen- folie 70/u
Klebkraft (N/cm)		
unbestrahlt	1,74	4,05
bestrahlt 3 sec	1,54	-
4 sec	1,52	-
5 sec	1,48	-
7 sec	-	3,85
20 sec	-	3,45

Beispiel	9	10
Scherstandzeit (min)		
22°C, 1000 g		
unbestrahlt	6	7
bestrahlt 3 sec	114	-
4 sec	154	-
5 sec	177	-
7 sec	-	19
20 sec	-	555
Scherstandzeit (min)		
70°C, 500g		
unbestrahlt	-	3
bestrahlt 7 sec	-	5
20 sec	-	153
Gelgehalt (Gew.-%)		
unbestrahlt	-	0
bestrahlt 7 sec	-	9,2
20 sec	-	39,2

Diese Copolymerisate sind besonders geeignet als Klebmassen für medizinische Pflaster, weil sie auf der Haut gut kleben, auch bei längerem Kontakt keine Reizungen hervorrufen und sich rückstandsfrei abziehen lassen. Transparente Folienpflaster, die in der Medizin in steigendem Maße gewünscht werden, lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Bedingungen herstellen, die den temperaturempfindlichen Träger weitgehend schonen.

Beispiel 11

Das folgende Copolymere wurde gemäß Beispiel 1 dargestellt und geprüft, jedoch wurden die Ausstriche vor der Bestrahlung

mit der Lampe Hanau Q 1200 (20 cm Abstand) unterschiedlichen thermischen Behandlungen ausgesetzt. Die Trocknung bei erhöhten Temperaturen kann zur schnelleren Entfernung der Lösungsmittel erwünscht sein. Es zeigt sich, daß die Photovernetzbarkeit in vollem Umfang erhalten bleibt.

Benzoinacrylat	0,33 Gew.-%
2-Äthylhexylacrylat	73,67 Gew.-%
Methylacrylat	20 Gew.-%
Acrylsäure	6 Gew.-%

Polymerisatausbeute 96,6
(% der einges. Monomeren)

η_{spez}/c (dl/g) 1,052

Auftragsmenge 27 g/m²

Trocknung 24 h bei RT	-	5 min	5 min	5 min
und anschließend:		70°C	100°C	130°C

Klebkraft (N/cm)

unbestrahlt	3,75	3,40	4,00	3,50
bestrahlt 2 sec	3,50	3,00	3,30	3,30
4 sec	3,20	2,80	3,00	3,05
7 sec	2,90	2,60	2,80	2,90

Scherstandzeit (min)

22°C, 1000 g

unbestrahlt	19	15	16	17
bestrahlt 2 sec	36	25	32	53
4 sec	108	94	126	190
7 sec	1190	> 1200	> 1200	> 1200

Trocknung 24 h bei RT		5 min	5 min	5 min
und anschließend:	-	70°C	100°C	130°C

Scherstandzeit (min)

70°C, 500 g

unbestrahlt	8	6	6	6
bestrahlt 2 sec	10	9	9	9
4 sec	19	17	44	30
7 sec	340	655	>1200	>1200

Beispiel 12

An dem Copolymeren gemäß Beispiel 1 wird gezeigt, daß auch bei größerer Auftragsmenge eine kurzzeitige Bestrahlung mit der Lampe Hanau Q 1200 (20 cm Abstand) zu hohen Scherfestigkeiten führt.

Auftragsmenge trocken (g/m ²)	25	100
Klebkraft (N/cm)		
unbestrahlt	3,80	4,05
bestrahlt 2 sec	3,40	4,30
4 sec	3,20	4,35
7 sec	3,05	4,50
10 sec	2,90	4,40
20 sec	2,75	4,40
Scherstandzeit (min)		
22°C, 1000 g		
unbestrahlt	45	53
bestrahlt 2 sec	253	75
4 sec	> 1200	108
7 sec	> 1200	267
10 sec	> 1200	> 1200
20 sec	> 1200	> 1200

. 20.

- ~~10~~ - 2743979

Scherstandzeit (min)

70°C, 500 g

unbestrahlt	8	8
bestrahlt 2 sec	26	11
4 sec	267	14
7 sec	> 1200	24
10 sec	> 1200	237
20 sec	> 1200	607

909814/0393